

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AE

(11)Publication number : 2001-233973

(43)Date of publication of application : 28.08.2001

---

(51)Int.Cl. C08J 5/18  
B24C 1/06  
C08J 7/06  
C08K 3/00  
C08L 79/08

---

(21)Application number : 2000-318829

(71)Applicant : DU PONT TORAY CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : UHARA KENJI  
SAWAZAKI KOICHI

---

(30)Priority

Priority number : 11355632 Priority date : 15.12.1999 Priority country : JP

---

(54) SURFACE-ROUGHENED AROMATIC POLYIMIDE FILM AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-roughened aromatic polyimide film which is effectively roughened at the surface, resulting in a modified adhesion.

SOLUTION: The surface-roughened aromatic polyimide film comprises a particle contained inside the film, wherein the particle has the following relations to regulate within their respective defined ranges: the relation between an average particle size  $a$  ( $\mu\text{m}$ ) of the particle and an average roughness ( $R_a$ ) of the film surface; and the relation between the average roughness ( $R_a$ ) and the maximum roughness ( $R_{\text{max}}$ ) of the film surface. The method for producing the surface-roughened aromatic polyimide film is characterized by dispersing an abrasive agent having a specific gravity ( $d$ ) of 7 or less in a liquid, which was then ejected on the surface of an aromatic polyimide film.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY



**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The surface roughening aromatic series polyimide film characterized by being the aromatic series polyimide film with which the particle contained inside the film and surface roughening of the front face was carried out, expressing the mean particle diameter  $\alpha$  of this particle (micrometer), and relation with the average of roughness height on the front face of a film (Ra) with following the (1) type, and expressing the relation between the average of roughness height on the front face of a film (Ra), and the maximum granularity (Rmax) with following the (2) type.

$\alpha / 5 \leq Ra < \alpha$  (1)

$R_{max} < 10Ra$  (2)

[Claim 2] The manufacture approach of the surface roughening aromatic series polyimide film according to claim 1 characterized by for specific gravity (d) distributing seven or less abrasive material into a liquid, and irradiating this on the front face of an aromatic series polyimide film.

[Claim 3] The manufacture approach of the surface roughening aromatic series polyimide film according to claim 2 characterized by expressing with following the (3) type the content w of the abrasive material by which a liquid is contained in a liquid in water or alcohol (% of the weight).

$20 \ln d < w < 20 \ln(d) + 50$  (3)

(However, ln is a logarithm which sets the number of bottoms to e, and d is the specific gravity of an abrasive material.)

[Claim 4] The manufacture approach of the surface roughening aromatic series polyimide film according to claim 2 or 3 characterized by being the inorganic particle to which an abrasive material has the Mohs hardness of the range of 1-4.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface roughening polyimide film which demonstrates the property which was excellent in the application field with the base material thinner than a polyimide film directly pasted up on a film plane in more detail, and its manufacture approach about the aromatic series polyimide film excellent in the adhesive property.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although there was the approach of considering as the approach of carrying out surface roughening of the front face in order to improve the adhesive property of a film, adding a particle in a polymer, and producing this, the adhesive improvement effect was [ that it is hard to carry out surface roughening of the front face ] small only at it. On the other hand, there were also the approach and the electric processing which damage a front face as an approach of improving an adhesive property. As an approach of damaging a front face, drug solution processing and a sand mat are known. However, in electric processing, when passed through the rinsing process, there was a fault whose effectiveness is lost. With a sand mat, since a direct abrasive material was irradiated, in order that stress might concentrate on an exposure part, with a thin film, there was a fault that a pinhole will open, especially that it can be tended to perform a big and rough projection.

[0003] In many cases, through adhesives, a metallic foil is made to rival or the laminating of the polyimide film is carried out to a direct metal layer. A metal layer is etched after that and a circuit is formed. Furthermore, when pasting up semi-conductors, such as IC chip, on the part which polyimide exposed with adhesives, since it passes along an etching process, as for electric processing, an adhesion improvement effect becomes small. Then, effectiveness was small, although it

considered as the approach of carrying out surface roughening only of the film surface part and drug solution processing was also known.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The oligomer originating in the low-molecular polymer produced during film production or a decomposition product etc. moves a polyimide film to a front face through the interface of the interior of a polymer, or an addition particle, and a surface brittle layer (WBL; Weak Boundary Layer) is easy to be formed. This is considered to be the factor which checks the adhesive property of a polyimide film.

[0005] this invention persons found out that this oligomer was easy to be accumulated near [ near a surface ] an addition particle interface, and the surface roughening aromatic series polyimide film from which the WBL layer near [ near a surface ] an addition particle interface was removed found out that an adhesive property was improved.

[0006] Therefore, a front face is damaged effectively and this invention offers the aromatic series polyimide film with which the adhesive property was improved.

[0007] Moreover, after passing through rinsing processes, such as etching, an adhesive property is improved, and it is in offering the surface roughening polyimide film with which a pinhole cannot produce a thin film easily, either, and its manufacture approach.

[0008] Furthermore, the approach of carrying out surface roughening of the polyimide film exposure part effectively is also offered, without hurting one's circuit, even if there is a metallic foil circuit selectively.

[0009]

[Means for Solving the Problem] It is the aromatic series polyimide film with which the particle contained this invention inside the film, and surface roughening of the front face was carried out. The mean particle diameter  $\alpha$  of this particle (micrometer) and relation with the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ) are expressed with following the (1) type. The relation between the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ) and the maximum granularity ( $R_{max}$ ) is the surface roughening aromatic series polyimide film characterized by what is expressed with following the (2) type, and they are  $\alpha / 5 \leq R_a < \alpha$ . (1)

$R_{max} < 10R_a$  (2)

Moreover, it is the manufacture approach of the above-mentioned surface roughening aromatic series polyimide film characterized by for specific gravity ( $d$ ) distributing seven or less abrasive material into a liquid, and irradiating this on the front face of an aromatic series polyimide film.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The polyimide film which has improved the adhesive property in connection with this invention contains a particle. The reason containing a particle is for improving slipping nature, when rolling round immediately after film production. If a particle is not added, even if slipping nature worsens, a deep abrasion arises in the direction of MD and it carries out surface roughening at an after process, the muscle of the direction of MD may remain.

[0011] The desirable mean particle diameter of the particle added is 0.1 micrometers · 3 micrometers. If it is this range, the slipping nature of a film will also be good and a film tear will not produce it during film production.

[0012] The mean particle diameter  $\alpha$  of a particle (micrometer) and relation with the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ) are expressed with following the (1) type, and, as for the aromatic series polyimide film in this invention, the relation between the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ) and the maximum granularity ( $R_{max}$ ) is expressed with following the (2) type.

[0013]  $\alpha / 5 \leq R_a < \alpha$  (1)

$R_{max} < 10R_a$  (2)

Since WBL cannot fully remove [  $R_a$  ] less than by  $\alpha/5$ , the effectiveness of an adhesion improvement is small. Although the effectiveness of adhesion has enough  $R_a$  above  $\alpha$ , the problem more than which a big and rough projection increases arises.

[0014] Moreover,  $R_{max}$  cannot realize the uniform target surface roughening by this application at 10 or more  $R_a$ . Moreover, the problem which a pinhole produces arises with a thin film.

[0015] As the desirable surface roughening approach, specific gravity ( $d$ ) distributes seven or less abrasive material into a liquid, surface roughening is carried out by irradiating this (a film plane being sprayed), and, as for the specific gravity of an abrasive material, 0.8-7 are desirable.

[0016] If specific gravity exceeds 7, it may be difficult for things to make it distribute in a liquid, therefore processing spots may arise.

[0017] Although an abrasive material is distributed by the liquid, it is desirable to use the liquid of non-explosivity as this liquid. Water or alcohol is also desirable in respect of a price and the ease of dealing with it. Adding the decentralization agent of abrasive materials, such as a surfactant, in these liquids is also performed preferably.

[0018] The viscosity of a liquid has the desirable range of 0.5-2 (mPa·s), and 150 degrees C or less have the good boiling point. 0.1 micrometers · 100 micrometers of diameters at the maximum equator of the magnitude of an abrasive material are desirable, and since

spherical, a configuration can be used to a polygon.

[0019] The liquid which the abrasive material distributed is irradiated with a compression gas. Air or nitrogen of a gas is desirable. Exposure rate 30 m/s to 100 m/s is desirable. 10 mm/s to 1000 m/s is desirable still more desirable, and processing speed is 500 m/s from 50 mm/s. Although working efficiency is so good that processing speed is large, if it carries out early not much, processing spots will arise. As for the processing pressure force, 0.12-0.3 (MPa) are desirable.

[0020] Since it is 0.4-0.6 (MPa), and high voltage tends to be applied and a liquid does not distribute, the processing pressure force of the conventional sandblasting processing can tend to do a pinhole, as the processing pressure force tends to be applied locally and mentioned above.

[0021] It is desirable that the specific gravity (d) of an abrasive material and the content w of the abrasive material contained in a liquid (% of the weight) are expressed with following the (3) type.

[0022]

$$20\ln d < w < 20\ln(d) + 50 \quad (3)$$

(However,  $\ln$  is a logarithm which sets the number of bottoms to e, and d is the specific gravity of an abrasive material.) It is  $20\ln d + 10 < w < 20\ln(d) + 40$  preferably.

[0023] By adjusting the content of an abrasive material to this range, processing spots can be prevented and the large polyimide film of the surface roughening effectiveness can be obtained.

[0024] In this invention, since the abrasive material used is always covered with the liquid, it is not pierced like a sand mat. Since sink appearance is always carried out with a high-pressure liquid, a front face is pure and there are few foreign matters. Moreover, since it is distributing into the liquid, a detailed abrasive material can be used and uniform surface treatment can be performed. Moreover, since the adhesive improvement by the configuration is expectable, a surface state does not change but there is also little adhesive aging.

[0025] Moreover, it is better to contain a residual solvent a little, since the polyimide film by which surface treatment is carried out uses a liquid. It is 1% or less 0.001% or more as the content.

[0026] Especially as a metallic foil circuit, when gold, copper, aluminum, etc. are used, six or less inorganic particle has desirable Mohs hardness as an abrasive material. Furthermore, it is five or less preferably and is inorganic or more 3 four or less particle most preferably. As for Mohs hardness, a calcium carbonate etc. is one of objects of the range of 3-4.



[0027] Below, the surface roughening approach of the surface roughening polyimide film in connection with this invention is explained. 50 micrometers or less of 25 micrometers or less of polyimide films here are a thing 15 micrometers or less most preferably preferably [ say the thing from the thickness of 5 micrometers or more, and ].

[0028] As for the molecular structure of a polyimide film, it is desirable that a flexibility part is contained in an acid or a diamine component. Although a reason is not certain, it is presumed by processing the flexible part originating in a crookedness component specifically that it becomes easy to carry out surface roughening. Therefore, especially the polyimide film that consists of three or more components with a crookedness component and a straight-line component is desirable.

[0029] As a particle to add, a 0.01 to 5 micrometers inorganic particle is preferably used for the first [ an average of ] particle size. As a class of inorganic particle, although SiO<sub>2</sub>, CaHPO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, calcium<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, etc. are raised, especially the orthophosphate of an IIA group's alkaline earth metal is desirable. By adding beforehand inside the film, a front face is made to generate a detailed projection, a surface state is controlled, and \*\*\*\*\* which makes good especially the film performance traverse and handling nature before a surface roughening process and under processing is made. An addition is less than [ 10wt% ]. If 10wt(s)% is exceeded, it becomes easy to produce the film tear under film production, it may deal with it, and a sex may worsen at reverse. Although the minimum of an addition can be made small as long as the effectiveness that performance traverse is improvable can be discovered, it is about 10 ppm or more.

[0030] Although there should just be thickness of a polyimide film substratum by 200 micrometers or less, the approach of carrying out surface roughening sends into a mouthpiece the liquid which the abrasive material distributed by the compressed air, and is irradiated on a polyimide film front face. It controls by whenever [ distance / from a mouthpiece /, and illuminating-angle ], and, the count of an exposure to the target surface roughness.

[0031] Moreover, it is also possible to perform well-known processing processing after the above processings. It is also possible to perform for example, electric processing or spreading of an adhesion grant agent as after treatment.

[0032] The polyimide film with which the adhesive property in connection with this invention has been improved is suitable as the base film, its covering film, or stiffener film (backing) of FPC.

[0033]

[Example] In the following example, unless it writes in a separate paragraph, all sections and percents are based on weight.

It measured by the [measurement and assessment] surface roughness scanning laser microscope (type 1 LM15, Lasertec make). One 200 times the microscope scale factor [ helium-Ne laser (wavelength: 632.8nm, CW:0.1mW) and ] of this, 0.6mm of measurement length, the cut-off value of 0.025mm, and the value that averaged five measurement counts are said.

[0034] The definition of Ra and Rmax (described also as Ry) is shown for example, in Jiro Nara work "a surface roughness appraisal method" (a united engineering center, 1983).

The box which put \*\*\*\* glass on the pinhole fluorescent lamp is prepared, and the point of putting a film on the \*\*\*\* glass and shining brightly is observed with the naked eye, and let the point of shining be a pinhole.

The front face of the film of 2 is observed with an optical microscope 100cm of residual granular structure products, and the number of the polish particles which remained is observed.

[0035]

Zero piece ... [ ... Magnitude of x particle (D) ] 0.1-2 piece ... More than \*\*3 piece

The ultrathin section was cut down in the thickness direction, the 500 or more visual field location was changed for the about 1000 to 10,000-time scale factor using the transmission electron microscope (JEOL JEM-1200E), the particle was observed, and it calculated by the bottom formula. A particle image is processed with an image analyzer and it asks for the projected area diameter (Di) of a particle.

[0036]  $D = \sigma (D_i/n)$

However, Di ... Projected area diameter n ... Using the sample after the initial surface preparation of particle number adhesion on-the-strength (1), the above-mentioned processing film and copper foil ("3 electrolytic-copper-foil EC" 35-micrometer thickness) were laminated using acrylic adhesives ("piler RAKKUSU[ by E. I. du Pont de Nemours & Co. ]"), the hardening reaction of adhesives was performed in 185 degree-Cx 1 hour, and a film / adhesives / copper foil laminate (it considers as FC laminate below) was created. [ by Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. ] Obtained FC laminate was cut down for the with a width-of-face die length [ 30cm die length of 10mm ] sample, and the tension test machine (tensilon universal testing machine UTAmade from A&D- 300 KN) performed the tension test of exfoliation 90 degrees by peel test speed 50 mm/min. Five averages were taken.

(2) The sample after after [ water treatment ] surface preparation was dried in the oven of 110 degrees after immersion in water on the 1st. According to the assessment approach of the above-mentioned initial adhesion reinforcement, it carried out except

using the sample.

A hardness number is measured to the unit of 0.1 by whether it considers as a test piece with the same presentation as the particle added on a Mohs hardness film, and the crystal structure, it scratches mutually with the normative mineral for Mohs hardness measurement, and a blemish is attached.

The example 1 - product MICRO-SURFACE-ETCHER equipment made from 6MACOHO was used, and surface treatment of "Kapton "H marketed, and KN and EN (Du Pont-Toray polyimide film [ all ]) was performed. Any film contained 10 ppm - 100000 ppm of inorganic particles, and was 1 micrometer in mean particle diameter.

[0037] processing conditions -- as an abrasive material -- the alumina (degree of hardness 9) of 800 meshes, the alumina of 2000 meshes, and the spherical silica (degree of hardness 6) list of 800 meshes -- as a 800-mesh calcium carbonate (degree of hardness 4) and a liquid -- an ion-exchange-water list -- ethanol and a mouthpiece -- it carried out by one count of processing 90 degrees whenever [ configuration 250mmx2mm / of opening /, EA pressure 1.5 kgf/cm<sup>2</sup>, processing speed 10 mm/s, irradiation range / of 50mm /, and illuminating-angle ]. It rinsed after that and dried by the Ayr blow.

[0038] About other conditions and a result, it described in a table 1.

Like the example 1 of a comparison - the example 1 of 3 comparisons, the liquid was not used but irradiated only the abrasive material on the front face. processing conditions -- a mouthpiece -- whenever [ configuration 250mmx2mm / of opening /, Ayr pressure 4.5 kgf/cm<sup>2</sup>, processing speed 10 mm/s, irradiation range / of 50mm /, and illuminating-angle ], 90 degrees, the alumina of 800 meshes was used as one count of processing, and an abrasive material, and it rinsed after that, and dried by the Ayr blow. The result was shown in a table 1.

Double-sided processing was performed for example of comparison 4 corona discharge treatment under the conditions for 200 W/m<sup>2</sup>/. The result was shown in a table 1.

[0039]

[A table 1]

		厚さ	プラスト方法	研削粒子	処理後				表面粗さ	硬さ	
					研削粒 子	比重	モース硬 度	速度 m/s		初期	水処理 後
		μm	液体	種類					Ra	Rockwell H/cn	H/cn
実例 1	"カプトン" H	12.5	水	#8007/分		4	9	0.50	無し	0.50 3.89	19.6
2	"カプトン" H	12.5	19/4	#8007/分		4	9	0.50	無し	0.53 4.00	24.5
3	"カプトン" H	12.5	水	#20007/分		4	9	0.50	無し	0.47 3.53	19.6
4	"カプトン" E	12.5	水	#8008/分		2.6	8	0.39	無し	0.35 3.1	19.6
5	"カプトン" H 無回磨付	12.5	水	#8000/分		2.7	4	0.40	無し	0.44 3.05	19.6
6	"カプトン" K	12.5	水	#8007/分		4	9	0.31	無し	0.64 5.12	19.6
比較例 1	"カプトン" H	12.5	(70/4) 5分	#8007/分		4	9	—	有り	0.44 5.96	14.7
2	"カプトン" H	100	(70/4) 5分	#8007/分		4	9	—	有り	0.49 6.15	14.7
3	"カプトン" H	12.5	(70/4) 5分	#8000/分		7.8	—	—	有り	0.41 6.09	9.8
4	"カプトン" H	12.5	(コロナ処理)	—	—	—	—	—	無し	0.15 2.59	19.6

実例 5では、粗面化後には同様に損傷はなかった

A residual particle arises, and since surface roughness is not this application within the limits, the sandblasting approach which is not distributed with a liquid is not enough as adhesion reinforcement, as the examples 1-3 of a comparison showed. Moreover, the pinhole occurred with the film thin in the examples 1 and 3 of a comparison.

[0040] Moreover, it turns out that a surface roughening process is not carried out but the adhesion reinforcement after water treatment falls only by electric processing.

[0041]

[Effect of the Invention] It is the aromatic series polyimide film with which the particle contained the surface roughening polyimide film of this invention inside the film, and surface roughening of the front face was carried out, and since the mean particle diameter  $\alpha$  of this particle (micrometer), relation with the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ), and the relation between the average of roughness height on the front face of a film ( $R_a$ ) and the maximum granularity ( $R_{max}$ ) are controlled by the specific range, a front face is damaged effectively and an adhesive property is improved. Moreover, since specific gravity ( $d$ ) distributes seven or less abrasive material into a liquid and irradiates this on the front face of an aromatic series polyimide film, after passing through rinsing processes, such as etching, an adhesive property is improved, and the manufacture approach can obtain the surface roughening polyimide film with which a pinhole cannot produce a thin film easily, either.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-233973

(P2001-233973A)

(43) 公開日 平成13年8月28日 (2001.8.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 J 5/18	C F G	C 0 8 J 5/18	C F G 4 F 0 0 6
B 2 4 C 1/06		B 2 4 C 1/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 7/06		C 0 8 J 7/06	Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-318829(P2000-318829)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(31) 優先権主張番号 特願平11-355632

(32) 優先日 平成11年12月15日 (1999.12.15)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000219266

東レ・デュポン株式会社

東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号

(72) 発明者 鶴原 賢治

愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内

(72) 発明者 沢崎 孔一

愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デュポン株式会社東海事業場内

(74) 代理人 100093665

弁理士 鯉谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粗面化芳香族ポリイミドフィルムおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】表面が効果的に荒らされ、接着性が改良された粗面化芳香族ポリイミドフィルムを提供する。

【解決手段】フィルム内部に粒子が含有され、かつ表面が粗面化された芳香族ポリイミドフィルムであって、該粒子の平均粒径  $\alpha$  ( $\mu\text{m}$ ) とフィルム表面の平均粗さ

(Ra) との関係、フィルム表面の平均粗さ (Ra) と最大粗さ (Rmax) との関係が特定の範囲に制御された粗面化芳香族ポリイミドフィルム、および比重 (d) が7以下の研磨剤を液体に分散し、これを芳香族ポリイミドフィルムの表面に照射する粗面化芳香族ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィルム内部に粒子が含有され、かつ表面が粗面化された芳香族ポリイミドフィルムであって、該粒子の平均粒径 $\alpha$  ( $\mu\text{m}$ ) とフィルム表面の平均粗さ (Ra) との関係が下記 (1) 式で表され、フィルム表面の平均粗さ (Ra) と最大粗さ (Rmax) との関係が下記 (2) 式で表されることを特徴とする粗面化芳香族ポリイミドフィルム。

$$\alpha / 5 \leq \text{Ra} < \alpha \quad (1)$$

$$\text{Rmax} < 1.0 \text{ Ra} \quad (2)$$

【請求項2】 比重 (d) が7以下の研磨剤を液体に分散し、これを芳香族ポリイミドフィルムの表面に照射することを特徴とする請求項1に記載の粗面化芳香族ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項3】 液体が水またはアルコールで、液体中に含まれる研磨剤の含有率w (重量%) が下記 (3) 式で表されることを特徴とする請求項2に記載の粗面化芳香族ポリイミドフィルムの製造方法。

$$2.0 \ln d < w < 2.0 \ln (d) + 5.0 \quad (3)$$

(ただし、lnは底数をeとする対数であり、dは研磨剤の比重である。)

【請求項4】 研磨剤が1～4の範囲のモース硬度を有する無機粒子であることを特徴とする請求項2または3に記載の粗面化芳香族ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は接着性にすぐれた芳香族ポリイミドフィルムに関し、更に詳しくはフィルム面に直接接着される基材がポリイミドフィルムより薄い用途分野においてすぐれた性質を発揮する粗面化ポリイミドフィルムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フィルムの接着性を改良する目的で表面を粗面化する方法として、ポリマー中に粒子を添加し、これを製膜する方法があるが、それだけでは表面を粗面化しにくく接着性改善効果は小さかった。一方、接着性を改良する方法として、表面を荒らす方法および電気処理もあった。表面を荒らす方法として、薬液処理およびサンドブラストが知られている。しかし電気処理では水洗工程を経ると効果が無くなってしまう欠点があった。サンドブラストでは直接研磨剤が照射されるため、照射部分に応力が集中するため粗大突起ができやすく、特に薄いフィルムではピンホールが開いてしまうという欠点があった。

【0003】 多くの場合、ポリイミドフィルムは接着剤を介して金属箔と張り合わせたり、直接金属層と積層されたりする。その後金属層をエッチングして回路を形成する。更にポリイミドが露出した部分にICチップなどの半導体を接着剤で接着させる場合、エッチング工程を通して電気処理は接着改善効果が小さくなる。そこでフ

ィルム表面部分のみを粗面化する方法として薬液処理も知られているが効果が小さかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ポリイミドフィルムは製膜中に生じた低分子重合体や分解物に由来するオリゴマーなどがポリマー内部または添加粒子の界面を通じて表面に移動し表面脆弱層 (WBL; Weak Boundary Layer) が形成されやすい。これがポリイミドフィルムの接着性を阻害する要因となっていると考えられている。

10 【0005】 本発明者らは表層付近の添加粒子界面付近にこのオリゴマーが蓄積されやすいことを見だし、表層付近の添加粒子界面付近のWBL層を除去した粗面化芳香族ポリイミドフィルムが接着性が改善されることを見いだした。

【0006】 従って、本発明は表面が効果的に荒らされ、接着性が改良された芳香族ポリイミドフィルムを提供する。

【0007】 またエッチングなどの水洗工程を経た後でも接着性が改善され、薄いフィルムでもピンホールが生じにくい粗面化ポリイミドフィルムおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】 更に金属箔回路が部分的にあっても回路を痛めることなくポリイミドフィルム露出部分を効果的に粗面化する方法をも提供する。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明は、フィルム内部に粒子が含有され、かつ表面が粗面化された芳香族ポリイミドフィルムであって、該粒子の平均粒径 $\alpha$  ( $\mu\text{m}$ ) とフィルム表面の平均粗さ (Ra) との関係が下記 (1) 式で表され、フィルム表面の平均粗さ (Ra) と最大粗さ (Rmax) との関係が下記 (2) 式で表されることを特徴とする粗面化芳香族ポリイミドフィルムであり、

$$\alpha / 5 \leq \text{Ra} < \alpha \quad (1)$$

$$\text{Rmax} < 1.0 \text{ Ra} \quad (2)$$

また、比重 (d) が7以下の研磨剤を液体に分散し、これを芳香族ポリイミドフィルムの表面に照射することを特徴とする上記粗面化芳香族ポリイミドフィルムの製造方法である。

## 【0010】

40 【発明の実施の形態】 本発明にかかわる接着性を改善したポリイミドフィルムは粒子を含有する。粒子を含有する理由は製膜直後に巻き取る場合滑り性を良くするためである。粒子を添加しないと滑り性が悪くなりMD方向に深い擦り傷が生じ、後工程で粗面化してもMD方向の筋が残る場合がある。

【0011】 添加される粒子の好ましい平均粒径は0.1  $\mu\text{m}$  ～ 3  $\mu\text{m}$  である。この範囲であればフィルムの滑り性も良く、製膜中にフィルム破れが生じることもない。

50 【0012】 本発明における芳香族ポリイミドフィルム

は、粒子の平均粒径 $\alpha$  ( $\mu\text{m}$ ) とフィルム表面の平均粗さ ( $R_a$ ) との関係が下記 (1) 式で表され、フィルム表面の平均粗さ ( $R_a$ ) と最大粗さ ( $R_{\text{max}}$ ) との関係が下記 (2) 式で表される。

$$\text{【0013】 } \alpha / 5 \leq R_a < \alpha \quad (1)$$

$$R_{\text{max}} < 1.0 R_a \quad (2)$$

$R_a$  が  $\alpha/5$  未満では WBL が十分に除去できないため接着改善の効果が小さい。 $R_a$  が  $\alpha$  以上では接着の効果は充分であるが、粗大突起が多くなったりする問題が生じる。

【0014】 また、 $R_{\text{max}}$  が  $1.0 R_a$  以上では、本願で目的とする均一な粗面化が実現できない。また薄いフィルムではピンホールが生じたりする問題が生じる。

【0015】 好ましい粗面化方法としては、比重 ( $d$ ) が 7 以下の研磨剤を液体に分散し、これを照射 (フィルム面に吹き付ける) することにより粗面化し、研磨剤の比重は 0.8 ~ 7 が好ましい。

【0016】 比重が 7 を超えると液体中に分散させることが難しく、そのため処理斑が生じる場合がある。

【0017】 研磨剤は液体に分散されるが、この液体として非爆発性の液体を使用することが好ましい。価格および取り扱い易さの点で水またはアルコールも好ましい。これらの液体中に界面活性剤などの研磨剤の分散化剤を添加することも好ましく行われる。

【0018】 液体の粘度は 0.5 ~ 2 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) の範囲が好ましく、沸点が  $150^\circ\text{C}$  以下が良い。研磨剤の大きさは、最大直径 0.1  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  が好ましく、形状は球状から多角形まで使用できる。

【0019】 研磨剤が分散した液体は圧縮気体で照射される。気体は空気または窒素が好ましい。照射速度 30 m/s から 100 m/s が好ましい。処理速度は 10 mm/s から 1000 m/s が好ましく、さらに好ましくは 50 mm/s から 500 m/s である。処理速度が大きいほど作業効率がよいが、余り早くすると処理斑が生じる。処理圧力は 0.12 ~ 0.3 (MPa) が好ましい。

【0020】 従来のサンドブラスト処理の処理圧力は 0.4 ~ 0.6 (MPa) であり高圧が掛かりやすく、また液体に分散されていないため局所的に処理圧力が掛かりやすく前述したようにピンホールが出来やすい。

【0021】 研磨剤の比重 ( $d$ ) と液体中に含まれる研磨剤の含有率  $w$  (重量%) が下記 (3) 式で表されることが好ましい。

$$\text{【0022】}$$

$$2.0 \ln d < w < 2.0 \ln(d) + 5.0 \quad (3)$$

(ただし、 $\ln$  は底数を  $e$  とする対数であり、 $d$  は研磨剤の比重である。) 好ましくは  $2.0 \ln d + 1.0 < w < 2.0 \ln(d) + 4.0$  である。

【0023】 研磨剤の含有率をこの範囲に調整することによって、処理斑を防止し、粗面化効果の大きいポリイミドフィルムを得ることができる。

【0024】 本発明においては、使用される研磨剤は常に液体に覆われているので、サンドマットの様に突き刺さることがない。常に高圧の液体により流し出されるので、表面が清浄で異物が少ない。また液体に分散しているので、微細な研磨剤を使用でき、均一な表面処理ができる。また形状による接着性の向上が期待できるので、表面状態は変化せず接着性の経時変化も少ない。

【0025】 また、表面処理されるポリイミドフィルムは液体を使用するので残留溶媒が若干含まれた方がよい。その含有量として 0.001% 以上 1% 以下である。

【0026】 特に金属箔回路として、金、銅、アルミなどが用いられている場合、研磨剤としてモース硬度が 6 以下の無機粒子が好ましい。更に好ましくは 5 以下であり、最も好ましくは 3 以上 4 以下の無機粒子である。モース硬度が 3 ~ 4 の範囲の物として炭酸カルシウムなどがある。

【0027】 以下に、本発明に関わる粗面化ポリイミドフィルムの粗面化方法を説明する。ここでいうポリイミドフィルムは厚み 5  $\mu\text{m}$  以上からのものをいい、好ましくは 50  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 25  $\mu\text{m}$  以下、最も好ましくは 15  $\mu\text{m}$  以下のものである。

【0028】 ポリイミドフィルムの分子構造は酸かジアミン成分に屈曲性部分が含まれることが好ましい。理由は定かではないが、屈曲成分に由来する柔軟部分が特異的に処理されることにより粗面化しやすくなると推定している。従って、屈曲成分と直線成分をもつ 3 成分以上からなるポリイミドフィルムが特に好ましい。

【0029】 添加する粒子としては平均一次粒径が 0.01  $\mu\text{m}$  から 5  $\mu\text{m}$  の無機粒子が好ましく用いられる。無機粒子の種類としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaHP0}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  など上げられるが、IIa 族のアルカリ土類金属のオルトリン酸塩が特に好ましい。フィルム内部に予め添加しておくことにより、表面に微細な突起を発生させ、表面状態を制御し、特に粗面化処理前および処理中のフィルム走行性および取り扱い性を良好にする事が出来る。添加量は 10 wt% 以下である。10 wt% を超えると製膜中のフィルム破れが生じやすくなり取り扱い性が逆に悪くなる場合がある。添加量の下限は走行性を改良できる効果が発現できる限り小さくすることが出来るが、およそ 10 ppm 以上である。

【0030】 ポリイミドフィルム基層の厚さは 200  $\mu\text{m}$  以下で有れば良いが、粗面化する方法は圧縮空気で研磨剤が分散した液体を口金に送り込み、ポリイミドフィルム表面に照射する。口金からの距離、照射角度および照射回数で目的とする表面粗さに制御する。

【0031】 また上述のような処理の後に、公知の加工処理を施すことも可能である。後処理として例えば電気処理または接着付与剤の塗布を行うことも可能である。

【0032】 本発明に関わる接着性が改善されたポリイ



ミドフィルムは、FPCのベースフィルムまたはそのカバーフィルムまたはスティフナーフィルム（裏打ち）として好適である。

### 【0033】

【実施例】次の実施例においては、別記しない限りすべての部とパーセントは重量による。

〔測定および評価〕

表面粗さ

走査型レーザー顕微鏡（型式1LM15、レーザーテック（株）社製）で測定した。He-Neレーザー（波長：632.8nm、CW：0.1mW）、顕微鏡倍率200倍、測定長0.6mm、カットオフ値0.025mm、測定回数5回を平均した値を言う。

【0034】RaおよびRmax（Ryとも記述される）の定義は例えば、奈良治郎著「表面粗さ評価法」（総合技術センター、1983）に示されているものである。

ピンホール

蛍光灯に磨りガラスを乗せた箱を用意し、その磨りガラスの上にフィルムを乗せ明るく光る点を肉眼で観察し、その光る点をピンホールとする。

残留粒子

面積100cm<sup>2</sup>のフィルムの表面を光学顕微鏡で観察し、残留した研磨粒子の数を観察する。

### 【0035】

0個・・・○

1～2個・・・△

3個以上・・・×

粒子の大きさ（D）

厚さ方向に超薄切片を切り出し、透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200E）を用いて、1000～1万倍程度の倍率で500視野以上場所を変えて粒子を観察し下式で計算した。粒子画像をイメージアナライザーで処理し粒子の円相当径（Di）を求める。

$$【0036】D = \Sigma (Di / n)$$

但し、Di・・・円相当径

n・・・粒子個数

密着強度

（1）初期

表面処理後のサンプルを用いて、アクリル系接着剤（デュボン（株）製”パイラックス”）を用いて上記処理フィルムと銅箔（三井金属鉱業（株）製電解銅箔”3EC”35μm厚）とをラミネートし、185℃×1時間で接着剤の硬化反応を行い、フィルム／接着剤／銅箔積層板

（以下FC積層板とする）を作成した。得られたFC積層板を幅10mm長さ30cmのサンプルを切り出し、引張試験器（（株）A&D社製テシロン万能試験機UTA-300KN）によりピールテストスピード50mm/minで90度剥離の引張試験を行った。5回の平均を取った。

（2）水処理後

表面処理後のサンプルを水に1日浸漬後、110度のオ

ープンで乾燥した。そのサンプルを用いる以外は上記初期密着強度の評価方法に準じて行った。

モース硬度

フィルムに添加する粒子と同じ組成、結晶構造を持った試験片とし、モース硬度測定用の標準鉱物と互いに引っ掻いて、傷が付くか否かで硬さを0.1の単位まで測定する。

実施例1～6

MACOHO（株）社製MICRO-SURFACE-ETCHER装置を使用し、市販されている“カプトン”H、KN、EN（いずれも東レ・デュボン社製のポリイミドフィルム）の表面処理を行った。いずれのフィルムも無機粒子を10ppm～100000ppm含有し平均粒子径1μmであった。

【0037】処理条件は、研磨剤として800メッシュのアルミナ（硬度9）、2000メッシュのアルミナ、800メッシュの球状シリカ（硬度6）並びに800メッシュ炭酸カルシウム（硬度4）、液体としてイオン交換水並びにエタノール、口金開口部の形状250mm×2mm、エアー圧力1.5kgf/cm<sup>2</sup>、処理速度10mm/s、照射距離50mm、照射角度90度、処理回数1回で行った。その後水洗しエアーブローで乾燥した。

【0038】その他の条件および結果については表1に記した。

比較例1～3

比較例1同様、液体は使用せず研磨剤のみを表面に照射した。処理条件は、口金開口部の形状250mm×2mm、エアー圧力4.5kgf/cm<sup>2</sup>、処理速度10mm/s、照射距離50mm、照射角度90度、処理回数1回、研磨剤として800メッシュのアルミナを使用し、その後水洗しエアーブローで乾燥した。結果を表1に示した。

比較例4

コロナ放電処理を200W/m<sup>2</sup>/分の条件下で両面処理を施した。結果を表1に示した。

### 【0039】

【表1】

		厚さ	ブラスト方法	研磨粒子	比重	硬度	温度	知照後 粒子	表面粗さ	密着強度	
										初期	水処理後
		$\mu\text{m}$	液体	種類			$^{\circ}\text{C}$		$R_a$	$R_{max}$	$\text{N/cm}^2$
実施例 1	1	12.6	水	#4007A57	4	9	0.50	無し	0.50	3.89	19.6
	2	12.5	19/4	#8007A57	4	9	0.50	〇	0.53	4.09	24.5
	3	12.5	水	#20007A57	4	9	0.50	〇	0.47	3.53	19.6
	4	12.5	水	#8000A57	2.6	8	0.39	〇	0.35	3.1	19.6
	5	12.5	水	#8000A57	2.7	4	0.40	〇	0.44	3.85	19.6
	6	12.5	水	#8007A57	4	9	0.31	〇	0.54	5.12	19.6
比較例 1	1	12.5	(サバアスト)	#8007A57	4	9	—	×	0.44	5.96	14.7
	2	100	(サバアスト)	#8007A57	4	9	—	×	0.49	6.15	14.7
	3	12.5	(サバアスト)	#8000A57	7.8	—	—	△	0.41	6.03	9.8
	4	12.5	(コロナ研磨)	—	—	—	—	〇	0.15	2.59	19.6

実施例 5 では、粗面化後には図 5 に示されるような粗面化はなかつた。

比較例 1～3 で示したとおり、液体で分散させていないサンドブラスト方法では、残留粒子が生じ、表面粗さが本願範囲内でないので、密着強度が充分でない。また、比較例 1 および 3 では薄いフィルムではピンホールが発生した。

【0040】また粗面化処理をせず電気処理のみでは、水処理後の密着強度が低下することが判る。

【0041】

- 【発明の効果】本発明の粗面化ポリイミドフィルムは、
- 10 フィルム内部に粒子が含有され、かつ表面が粗面化された芳香族ポリイミドフィルムであって、該粒子の平均粒径  $\alpha$  ( $\mu\text{m}$ ) とフィルム表面の平均粗さ ( $R_a$ ) との関係、フィルム表面の平均粗さ ( $R_a$ ) と最大粗さ ( $R_{max}$ ) との関係が特定の範囲に制御されているので、表面が効果的に荒らされ、接着性が改良される。また、製造方法は比重 ( $d$ ) が 7 以下の研磨剤を液体に分散し、これを芳香族ポリイミドフィルムの表面に照射するものである
  - 20 ので、エッチングなどの水洗工程を経た後でも接着性が改善され、薄いフィルムでもピンホールが生じにくい粗面化ポリイミドフィルムを得ることができる。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 4F006 AA39 AA55 AB74 AB76 AB77  
BA01 CA08 EA04  
4F071 AA60 AB18 AB25 AB26 AG24  
AG31 AH12 AH13 BC01 BC16  
4J002 CM041 DE136 DH046 DJ016  
GQ00 GQ01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**